

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

MAEDA, Takao
July 15, 2003
BSLB, LLP
(703) 205-8000
0171-0992P
10P 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-211400

[ST.10/C]:

[JP2002-211400]

出 願 人

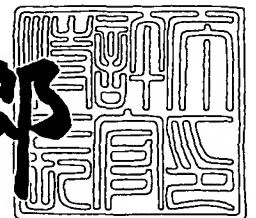
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009557

【書類名】 特許願

【整理番号】 14317

【提出日】 平成14年 7月19日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C23C 4/10

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社
武生工場内

【氏名】 前田 孝雄

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類酸化物溶射用粉および溶射部材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $L^*a^*b^*$ 色度表示で L^* が 50 以下、 a^* が $-3.0 \sim +3.0$ 、 b^* が $-3.0 \sim +3.0$ の灰色または黒色を呈することを特徴とする希土類酸化物溶射用粉。

【請求項 2】 カーボンを含む請求項 1 記載の溶射用粉。

【請求項 3】 カーボン含有量が 0.1～2 重量%である請求項 2 記載の溶射用粉。

【請求項 4】 基材と、この基材表面に請求項 1, 2 または 3 記載の希土類酸化物溶射用粉を溶射してなる溶射膜とを有することを特徴とする希土類酸化物溶射部材。

【請求項 5】 $L^*a^*b^*$ 色度表示で L^* が 50 以下、 a^* が $-3.0 \sim +3.0$ 、 b^* が $-3.0 \sim +3.0$ の灰色または黒色を呈する請求項 4 記載の希土類酸化物溶射部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類酸化物溶射用粉および希土類酸化物溶射部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、希土類酸化物は高温で比較的安定であることから、耐熱および耐プラズマ部材用途に希土類酸化物を用いることにより部材の長寿命化を図ることを目的として、希土類酸化物溶射部材の開発が行われている。例えば、超硬工具を焼結する際に使用する焼結トレーやハロゲンガスを使用したプラズマエッチング装置用部材である。

【0003】

しかしながら、通常、希土類酸化物の代表とされるイットリアは白色を呈し、

このため超硬工具焼成用トレーに使用された場合、白色部に超硬の成分であるWCやCが付着し、異物として汚れたように見えるほか、その汚れのため、同一トレー内に黒色部と白色部を有するようになるので、高温焼成時に輻射効率にムラが発生し、特にマイクロドリルなどの細くて長い工具を焼成するときのそりの原因になりやすい問題があった。また、ハロゲンガスを用いたプラズマエッチング装置用部材では、使用後、レジスト分解物の残渣が付着し、茶色に変色する部分が生じるため、その部分を重点的に洗浄する結果、本来、耐プラズマ性をもって長寿命化ができるところを洗浄しすぎて寿命を低下させてしまう問題があった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高温での輻射ムラが低減し、その少ない溶射部材や使用後等において部分的な色の変化の少ない溶射部材を得ることを可能にする希土類酸化物溶射用粉およびこれを用いて溶射した希土類酸化物溶射部材を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段および発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。即ち、上述した問題点は、希土類酸化物が基本的に白色を呈することにあり、この点から希土類酸化物を灰色または黒色に着色するために他の元素を添加したりすることが考えられるが、但し、焼結トレーの場合は、被焼結物への異物混入を防止する必要があるし、また、耐プラズマ部材では、主に半導体製造プロセスで使用されるため、コンタミネーション防止の点を考慮する必要がある、その添加量も抑制することが必要になってくることから、少量の添加元素を用いて灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射被膜を形成することが求められた。そこで、この要望に鑑み、検討を続けた結果、特にカーボンの含有、とりわけカーボンを0.1～2重量%含有させることが有効であることを知見し、更に $L^*a^*b^*$ 色度表示を種々検討の結果、 $L^*a^*b^*$ 色度表示で L^* が50以下、 a^* が-3.0～+3.0、 b^* が-3.0～+3.0の灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射用粉を用いることで、本発明の目的を達成し得る灰色または黒色を呈する

溶射部材が作製できることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0006】

従って、本発明は下記の希土類酸化物溶射用粉および溶射部材を提供する。

- (1) $L^*a^*b^*$ 色度表示で L^* が50以下、 a^* が $-3.0 \sim +3.0$ 、 b^* が $-3.0 \sim +3.0$ の灰色または黒色を呈することを特徴とする希土類酸化物溶射用粉、
- (2) カーボン含有する(1)記載の溶射用粉、
- (3) カーボン含有量が0.1～2重量%である(2)記載の溶射用粉、
- (4) 基材と、この基材表面に(1)、(2)または(3)記載の希土類酸化物溶射用粉を溶射してなる溶射膜とを有することを特徴とする希土類酸化物溶射部材、
- (5) $L^*a^*b^*$ 色度表示で L^* が50以下、 a^* が $-3.0 \sim +3.0$ 、 b^* が $-3.0 \sim +3.0$ の灰色または黒色を呈する(4)記載の希土類酸化物溶射部材。

【0007】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明において、希土類含有酸化物としては、イットリウム(Y)を含む3A族の希土類元素のうちから1種以上を用いることができるが、特にY、Gd、YbおよびLuから選ばれる1種または2種以上の重希土類含有酸化物を用いることが好ましい。

なお、上記希土類含有酸化物とAl、Si、Zr、In等から選ばれる1種以上の金属との複合酸化物を用いてもよい。

【0008】

また、希土類酸化物溶射用粒子の平均粒径は $10 \sim 100 \mu m$ であることが好ましく、平均粒径が $10 \mu m$ 未満では、溶射時のプラズマ炎等の中で蒸発、飛散してしまい、その分だけロスが生じるおそれがある。一方、平均粒径が $100 \mu m$ を超えると、溶射時のプラズマ炎等の中で完全に溶融されずに溶け残り、それが未融着粉となって、密着強度の低下を招くおそれがある。

なお、上記平均粒径とは、レーザー回折法で測定した粒度分布のD50の値で

ある。

【0009】

本発明の溶射用粉は、通常白色（例えば、 L^* : 93.2、 a^* : 0.52、 b^* : 0.66 のイットリア等）を呈する希土類酸化物粉に灰色または黒色を付与する材料を含有せしめて、 L^* が 50 以下、 a^* が -3.0 ~ +3.0、 b^* が -3.0 ~ +3.0 の $L^*a^*b^*$ 色度表示になるように形成するものである。

この場合、上記灰色または黒色を付与する材料としてはカーボンが好ましく、特にカーボンを 0.1 ~ 2 重量% となるように含有させることが好ましい。

【0010】

このように、カーボンを含む手段としては、特に制限されないが、例えば白色を呈する希土類酸化物粉とカーボン源を有する溶液を用いてスラリーを作り、5 ~ 60 分混合後、乾燥、培焼させる方法を採用し得る。カーボン源としては、カーボン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることが可能であり、必要により水、有機溶剤に溶解させて混合させることができ、例えばフェノールをアルコールで希釈したものや、水溶性有機物（例えばスクロース）を用いることができるが、培焼してカーボン源となるものであればこの限りではない。カーボン添加は、上記のように直接混合、浸漬、塗布、噴射等のいずれを用いてもよい。カーボンと希土類酸化物粉を混合乾燥後は、窒素ガス中 500 ~ 900℃ で培焼させることが好ましい。更に好ましくは、培焼した粉を真空または還元雰囲気中で 1500℃ ~ 1700℃ の高温で焼成するとよい。焼成後、篩がけを行うことにより、灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射用粉ができる。そのとき溶射用粉中のカーボン濃度を 0.1 ~ 2 重量% になるようにカーボン源となるフェノールやスクロースの添加濃度をコントロールすることがポイントである。0.1 重量% 未満では、高温焼成時に輻射効率にムラが発生する場合があります、2 重量% を超えてしまうと、炭素が高濃度すぎて余剰物質となり、汚染につながる場合が多い。

【0011】

本発明に係る溶射部材は、基材と、この基材表面に上述の希土類酸化物溶射用粉を溶射してなる被膜とを備えることを特徴とする。

ここで、基材としては、特に限定はなく、Al、Fe、Si、Cr、Zn、ZrもしくはNiを主成分とする金属、合金、セラミックス（金属窒化物、金属炭化物、金属酸化物（例えば、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素等））、ガラス（石英ガラス等）等を用いることができるが、セラミックス、ガラスを基材に用いた場合、被膜の密着力が弱くなるため、Al、FeもしくはNiを主成分とする金属または合金を基材とすることが好ましい。

【0012】

上記基材表面の被膜の厚さは50～500 μ mが好ましく、より好ましくは150～300 μ mである。被膜の厚さが50 μ m未満であると、当該被膜を有する溶射部材を耐食性部材として使用する場合、わずかの腐食で交換する必要がある虞がある。一方、被膜の厚さが500 μ mを超えると、厚すぎて被膜内部での剥離が生じやすくなる虞がある。

【0013】

本発明の溶射部材は、基材表面に、上述の希土類酸化物溶射用粉をプラズマ溶射または減圧プラズマ溶射等にて被膜を形成することで得ることができる。ここで、プラズマガスとしては、特に限定されるものではなく、窒素／水素、アルゴン／水素、アルゴン／ヘリウム、アルゴン／窒素等を用いることができる。

なお、溶射条件等については、特に限定はなく、基材、希土類酸化物溶射用粉等の具体的材質、得られる溶射部材の用途等に応じて適宜設定すればよい。

【0014】

また、このようにして得られる溶射部材も、 L^* が50以下、 a^* が-3.0～+3.0、 b^* が-3.0～+3.0の $L^*a^*b^*$ 色度表示であることが望ましい。

【0015】

このように $L^*a^*b^*$ 色度を特定することにより、被処理物、例えばトレー等に反り、割れが少なくなり、また取り出し洗浄のときも部分的に無理な洗浄を施すこともなくなり、本来の長寿命を実現できる部材となる。

なお、本発明において、 $L^*a^*b^*$ 色度は、例えばミノルタ製色差計（CHOROMA METER）CR-200で測定することができる（JIS Z 8

7 2 9)。

【0 0 1 6】

【実施例】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例で％は重量％を示す。

【0 0 1 7】

〔実施例 1〕

酸化イッテルビウム（平均粒径 $40\ \mu\text{m}$ ）粉末 $1\ \text{kg}$ にエタノールで 3％に希釈したフェノール溶液 1 リットルを入れ、5 分間混合し、乾燥後、 800°C の窒素フローで 2 時間培焼した。更に、この造粒粉を減圧（ $1 \times 10^{-2}\ \text{torr}$ 以下）中 1600°C で 2 時間焼成し、黒色溶射用粉とした。この溶射用粉は $L^*a^*b^*$ 色度表示で $L^*: 45.26$ 、 $a^*: -0.23$ 、 $b^*: -0.75$ であり、粉体中のカーボン濃度は 1.2％であった。

この溶射用粉を用いて、アルゴン、水素の混合ガスを用いた大気圧プラズマ溶射をカーボン部材に $120\ \mu\text{m}$ 施工し、黒色のイッテルビウム焼結トレーを製作した。この溶射被膜の $L^*a^*b^*$ 色度を測定したところ、 $L^*: 48.3$ 、 $a^*: -0.82$ 、 $b^*: -0.73$ であり、溶射膜中のカーボン濃度は 0.9％であった。このトレーを段積み（3 段）にしてその間に $4\ \phi \times 50\ \text{L}$ の超硬部材をセットし、 1400°C で焼成したところ、そりはなかった。

【0 0 1 8】

〔比較例 1〕

酸化イッテルビウム（平均粒径 $40\ \mu\text{m}$ ）粉末を用いてアルゴン、水素の混合ガスを用いた大気圧プラズマ溶射をカーボン部材に施工し、白色のイッテルビウム焼結トレーを製作した。この溶射被膜の $L^*a^*b^*$ 色度を測定したところ、 $L^*: 92.4$ 、 $a^*: 0.56$ 、 $b^*: 0.88$ であり、カーボン濃度は 0.01％であった。このトレーを段積みにして 1400°C で仮焼きした。表面に黒色のカーボンが付着した部分が生じた。このトレーを段積みにしてその間に $4\ \phi \times 50\ \text{L}$ の超硬部材をセットし、 1400°C で焼成したところ、そりが発生していた。

【0 0 1 9】

〔実施例 2〕

酸化イットリウム（平均粒径 $35\ \mu\text{m}$ ）粉末をスクロス 30% 水溶液に浸漬後、10 分間攪拌し、ろ過、乾燥後、 1630°C のアルゴン気流中にて焼成し、 $\#100$ 篩がけをして黒色を呈した溶射用粉を作製した。この溶射用粉の $L^*a^*b^*$ 色度を測定したところ、 $L^*: 41.12$ 、 $a^*: -0.64$ 、 $b^*: -0.66$ であり、カーボン濃度は 1.0% であった。

この溶射用粉を用いてアルゴン $40\ \text{L}/\text{min}$ 、水素 $5\ \text{L}/\text{min}$ の混合ガスを用いた大気圧プラズマ溶射をアルミニウム部材に施工し、 $200\ \mu\text{m}$ 程度の黒色を呈した溶射被膜を形成した部材を得た。この溶射被膜の $L^*a^*b^*$ 色度を測定したところ、 $L^*: 43.52$ 、 $a^*: -0.52$ 、 $b^*: -0.60$ であり、カーボン濃度は 0.7% であった。この部材をリアクティブイオンプラズマ試験装置にレジストを塗布したシリコンウェハーとともにセットし、周波数 $13.56\ \text{MHz}$ 、プラズマ出力 $1000\ \text{W}$ 、ガス種 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ (20%)、流量 $50\ \text{sccm}$ 、ガス圧 $50\ \text{mtorr}$ の条件でプラズマ暴露試験を行ったところ、目視での部分的被膜の色の变化はなかった。 $L^*a^*b^*$ 色度を測定した結果、 $L^*: 45.20$ 、 $a^*: -0.71$ 、 $b^*: -0.55$ であった。

【0020】

〔比較例 2〕

酸化イットリウム（平均粒径 $35\ \mu\text{m}$ ）粉末をアルゴン $40\ \text{L}/\text{min}$ 、水素 $5\ \text{L}/\text{min}$ の混合ガスを用いた大気圧プラズマ溶射をアルミニウム部材に施工し、 $200\ \mu\text{m}$ 程度の白色を呈した溶射被膜を形成した部材を得た。この溶射被膜の $L^*a^*b^*$ 色度を測定したところ、 $L^*: 91.50$ 、 $a^*: -0.08$ 、 $b^*: -0.17$ であり、カーボン濃度は 0.005% であった。この部材をリアクティブイオンプラズマ試験装置にレジストを塗布したシリコンウェハーとともにセットし、周波数 $13.56\ \text{MHz}$ 、プラズマ出力 $1000\ \text{W}$ 、ガス種 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ (20%)、流量 $50\ \text{sccm}$ 、ガス圧 $50\ \text{mtorr}$ の条件でプラズマ暴露試験を行った。取り出した溶射被膜には部分的に茶色に変色した部分がみられた。

【0021】

【発明の効果】

本発明によれば、灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射部材を大気圧プラズマ溶射にて成膜できるので低コスト化が可能となる。また、灰色または黒色を呈する希土類酸化物で溶射された溶射被膜をもつ焼結トレーにて超硬のマイクロドリルを焼成した場合、高温での輻射ムラが低減し、そりの少ない超硬焼結体を製造することができる。更に、ハロゲンガス中での耐プラズマ部材として使用した場合、部分的な色の変化が少なく、取り出し洗浄のときも部分的に無理な洗浄を施すこともなくなり、本来の長寿命を実現できる部材となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 $L^*a^*b^*$ 色度表示で L^* が50以下、 a^* が-3.0～+3.0、 b^* が-3.0～+3.0の灰色または黒色を呈することを特徴とする希土類酸化物溶射用粉。

【効果】 本発明によれば、灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射部材を大気圧プラズマ溶射にて成膜できるので低コスト化が可能となる。また、灰色または黒色を呈する希土類酸化物で溶射された溶射被膜をもつ焼結トレーにて超硬のマイクロドリルを焼成した場合、高温での輻射ムラが低減し、そりの少ない超硬焼結体を製造することができる。更に、ハロゲンガス中での耐プラズマ部材として使用した場合、部分的な色の変化が少なく、取り出し洗浄のときも部分的に無理な洗浄を施すこともなくなり、本来の長寿命を実現できる部材となる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社